

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)☐

Generate Collection

Print

L2: Entry 14 of 31

File: JPAB

Mar 19, 1992

PUB-NO: JP404087260A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04087260 A

TITLE: SUPPORT PLATINUM QUADRUPLA ALLOY ELECTRODE CATALYST

PUBN-DATE: March 19, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ITO, MASARU

KATO, KATSUAKI

KAMITOMAI, SHINJI

INT-CL (IPC): H01M 4/90; B01J 23/89

ABSTRACT:

PURPOSE: To realize high activation and a long life by making a conductive supporter dispersedly support a quadruple solid solution alloy of platinum-cobalt-nickel-copper made up of platinum, cobalt, nickel and copper in a specific ratio.

CONSTITUTION: The support platinum quadruple alloy electrode catalyst consists of fine grains of a quadruple solid solution alloy of platinum-cobalt-nickel-copper containing platinum, cobalt, nickel and copper and a conductive supporter for dispersedly supporting the fine grains, for example, a conductive carbon powder supporter. The preferable composition range of a quadruple solid solution alloy of platinum-cobalt-nickel-copper is 40-70atom.% for platinum, 9-27atom.% for cobalt, 9-27atom.% for nickel and 9-27atom.% for copper. It is thereby possible to realize high activation and a long life.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Pt 40-70

Co 9-27

Ni 9-27

C 9-27

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-87260

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 M 4/90
B 01 J 23/89

識別記号

M 9062-4K
M 8017-4G

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全12頁)

⑮ 発明の名称 担持白金四元系合金電極触媒

⑯ 特 願 平2-201140

⑰ 出 願 平2(1990)7月31日

⑱ 発 明 者 伊 藤 賢 千葉県市川市南大野2-4 B507

⑲ 発 明 者 加 藤 克 昭 千葉県松戸市幸谷632-1-II-201

⑳ 発 明 者 上 斗 米 真 二 千葉県市川市末広2-20-5

㉑ 出 願 人 エヌ・イーケムキャツ 東京都港区浜松町2丁目4番1号
ト株式会社

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

担持白金四元系合金電極触媒

2 特許請求の範囲

(1) 40～70原子%の白金、9～27原子%のコバルト、9～27原子%のニッケルおよび9～27原子%の銅からなる白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系固溶体合金が導電性担体に分散担持されてなることを特徴とする白金合金電極触媒。

(2) 白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系固溶体合金が立方晶規則性合金構造である特許請求の範囲1記載の白金合金電極触媒。

(3) 白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系固溶体合金が平均結晶粒径60オングストローム以下の高分散状態で、導電性カーボン粉末担体上に担持されてなる特許請求の範囲1記載の白金合金電極触媒。

(4) 40～70原子%の白金、9～27原子%のコバルト、9～27原子%のニッケルおよ

び9～27原子%の銅からなる白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系固溶体合金が導電性カーボン粉末担体に分散担持されてなる白金合金電極触媒と、撥水性結着材とが導電性かつ耐酸性の支持部材に結着されていることを特徴とする酸電解質燃料電池用電極。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は白金合金電極触媒およびそれを使用した燃料電池用電極に関する。

〔従来の技術〕

燃料電池は、水素または炭化水素の如き燃料と、酸素の如き酸化剤とを供給し、その酸化還元反応の化学的エネルギーを、低電圧直流に直接変換する電気化学的装置であり、一般に燃料電極(アノード)、酸化剤電極(カソード)、両電極間の電解質および燃料流と酸化剤流とをそれぞれアノードおよびカソードへ別々に供給する手段などから構成される。

燃料電池作動時にはアノードに供給された燃料

が電解質の存在下電極触媒上で酸化され電子を放出し、他方カソードに供給された酸化剤は、同じく電解質の存在下電極触媒上で外部回路を通じてアノードから供給される電子を消費しながら還元される。この際外部回路を流れる電流が一定負荷の下で電力として利用される。

現在、最も実用化に近いとされるリン酸型燃料電池においては、カソードにおける酸素還元反応の活性化分極がアノードにおける水素酸化反応の活性化分極に比べて桁違いに大きいことと190℃～210℃の高温の電解質と酸化剤である酸素との共存下では、活性金属の溶出およびシンタリングが進行し、活性劣化をきたしやすいことが電極触媒にとっての長年の重要課題であった。

近年、高効率かつ長寿命で、経済性の高い燃料電池の開発を目指し、例えば担持白金-クロム-コバルト三元系合金触媒(米国特許第4,447,506号および米国特許第4,711,829号)、担持白金-コバルト-ニッケル三元系合金触媒(特開昭61-8851号)、担持白金-鉄-コバル

ト三元系合金触媒(特開昭62-163,746号)、担持白金-銅二元系合金触媒(特開昭62-269,751号)あるいは担持白金-クロム-ガリウム三元系合金触媒(米国特許第4,880,711号)等の、白金と卑金属との多元系合金の導電性カーボン粉末担持触媒の開発が続けられてきた。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、これら先行技術の触媒はなお実用的な燃料電池が具備すべき高活性と長寿命の要求を同時に満足させ得るものとは言い難く、改良の余地が残されていた。本発明は前述の先行技術を凌ぐより高活性でかつ長寿命な電極触媒の開発を目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明の発明者等は、前述の従来技術の問題点を解決すべく触媒活性を有する合金の元素の組み合わせと、その組成および合金構造について鋭意、検討を重ねた結果、白金-コバルト-ニッケル-銅の担持四元系合金触媒が酸電解質燃料電池用電極触媒として、従来公知のいずれの多元系合金触

媒をも上回る高活性と長寿命を併せ持つことを見出し、本発明を成すに至った。

なお、本明細書においては電気化学的酸素還元反応の触媒活性度は、酸素極半電池が水素基準電極(RHE、以下同様)に対して、プラス900mVにおいて示す最大電流密度(mA/cm^2 電極面積)によって評価する。またこれを単位電極面積当りの白金担持量で除したものを質量活性($\text{mA}/\text{mg Pt}$)と称し、質量活性を金属表面積($\text{m}^2/\text{g Pt}$)で除したものを比活性度($\mu\text{A}/\text{cm}^2\text{Pt}$)と称する。

金属表面積はサイクリックボルタメトリーのカロディックススイープにおける金属表面への水素吸着過程の電気量を測定して得られる電気化学的金属表面積 $\text{EC} \cdot \text{MSA}$ ($\text{m}^2/\text{g Pt}$)で表わす。

まず本発明の白金合金電極触媒は白金とコバルトとニッケルと銅を含有する白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系固溶体合金の微細粒子と、これを分散担持させる導電性担体、例えば導電性カーボン粉末担体とから構造される。

本発明の、白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系固溶体合金の好ましい組成範囲は、40～70原子%の白金、9～27原子%のコバルト、9～27原子%のニッケル、および9～27原子%の銅である。

本発明において合金とは置換型固溶体合金のことである。

一般に白金と他の元素との間で形成される置換型固溶体には相手元素とその組成により各種の結晶形態があり得る。非合金化白金は面心立方晶(f. c. c)で、そのX線回折(XRD)では主回折ピーク(111)の低回折角 2θ 側には回折ピークを有しない。白金の固溶体合金でも、その格子点を他の元素が全く無秩序に置換して生ずる不規則性合金では、そのブラベ格子は平均して面心立方のままであり、やはりXRD回折ピーク(111)の低回折角 2θ 側には回折ピークを有しない。

第2金属成分が単体格子の頂点(000)を優先的に占め、白金が面心位(1/2, 1/2, 0)

を優先的に占めるL₁₂型(Pt₃Fe型)の規則性合金の場合、単純立方晶の回折パターンとなる。このような規則性合金は主回折ピーク(111)の低回折角側に(100)及び(110)なる新しい回折ピークすなわち規則性ピークを生ずる。

本発明の組成範囲の白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系合金としては、不規則性面心立方晶合金(第1図参照)および規則性立方晶L₁₂型(Pt₃(CO/Ni/Cu)₂型)合金(第2図参照)およびそれらの混合物があり得る。

本発明の触媒の望ましい組成範囲の立方晶合金が示す格子定数aは、非合金化白金のf.c.c.格子定数 $a = 3.923 \text{ \AA}$ オングストローム(以下同様)から、コバルトのf.c.c.格子定数 $a = 3.555 \text{ \AA}$ 、またはニッケルのf.c.c.格子定数 $a = 3.524 \text{ \AA}$ または銅のf.c.c.格子定数 $a = 3.615 \text{ \AA}$ へ向けて組成に応じて変化し、該合金は、およそ $a = 3.740 \sim 3.860$ の範囲の格子定数を有する。

本発明の白金-コバルト-ニッケル-銅の四元

触媒活性の向上と触媒安定性の向上の両立をもたらし組成範囲は、白金40～70原子%、コバルト9～27原子%、ニッケル9～27原子%で、かつ銅9～27原子%の組成範囲である。

本発明の白金-コバルト-ニッケル-銅合金は、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに望ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属表面積を有する高分散状態で、導電性粉末担体上に担持されることが好ましい。 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、合金単位重量当りの活性が不十分であり、経済的ではない。

一方かかる合金を担持させる担体材料としては、導電性カーボン粉末が好適であり、例えば導電性カーボンブラック、アセチレンブラックやグラフアイト粉末などを用いることができる。具体的には、Cabot社から商品名Valcan XC-72R、XC-72、またはColumbian Chemicals社から商品名Conductex 975等として市販されているオイルファーンズブラックあるいはGulf Oil社から商品名Shawinigan Blackとして市販されているアセチレンブラックなどである。Val

系合金触媒中の担持金属の組成については、コバルト、ニッケル、および銅の三元素中の少なくとも一つが9原子%未満の場合、あるいは白金が70原子%を超える場合は、触媒活性に与えるコバルト、ニッケルおよび銅の添加効果が顕著に現われず、非合金化白金触媒並か、白金-コバルト、白金-ニッケル、あるいは白金-銅等の二元系合金触媒並か、白金-コバルト-ニッケル、あるいは白金-ニッケル-銅、あるいは、白金-コバルト-銅等の三元系合金触媒並みの性能しか示さない。

また、コバルト、ニッケル、銅の三元素のすべてが9原子%以上であって、そのうち少なくとも一元素が27原子%を超えて多く、白金が多くとも55原子%である場合、あるいはコバルト、ニッケル、銅の三元素とも9～27原子%の範囲内にあっても白金が40原子%未満の場合は、酸電解質中でコバルト、ニッケル、および/または銅の無視し得ない割合が溶出し、合金相の崩壊が起こり、触媒安定性の低下をきたす。

can XC-72やConductex 975等は、不活性ガス雰囲気下または真空中で、高温加熱処理して部分的にグラフアイト化処理することにより、高温の酸電解質と酸素等の酸化剤とが共存する腐蝕性の高い条件下での電極触媒用担体としての耐蝕性を向上させることが望ましい。

これらの担体材料は一般に $60 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積と $0.1 \sim 50$ ミクロンの粒径とを有する。

本発明の担持白金合金触媒において、白金合金の担持量は通常、担体と合金の合計重量に対して $0.1 \sim 35$ 重量%、好ましくは $5 \sim 25$ 重量%である。担持量が35重量%を超える場合は、相対的に合金の担体上での分散度が悪くなり、合金の使用量が増す割には性能の向上がなく、担体を用いる経済上の利点も低下する。逆に担持率を極端に低くしても合金の分散度の向上には上限があり、これを超えると単位触媒重量あたりの活性が低下するため多量の触媒が必要となり好ましくない。

合金担持量は、この触媒からなる電極を用いて構成される燃料電池の全寿命期間中の平均の発電効率と触媒コストとのバランスとから決定される。

本発明の担持合金触媒は、例えば以下のように製造される。すなわち、まず導電性カーボンブラックのような粉末状の担体材料を、合金を構成する各金属成分の化合物を含む水溶液もしくは水系懸濁液（スラリー）と接触させ、各金属化合物またはそのイオンを担体上に吸着または含浸させる。ついでスラリーを高速で攪拌しながら適当な固定化剤、例えばアンモニア、ヒドラジン、ギ酸、ホルマリン等の希釈水溶液をゆっくり滴下し、各金属成分を不溶性化合物としてまたは一部還元された金属微粒子として担体上に分散担持させる。

白金化合物としては、例えば2価あるいは4価の塩化白金酸、塩化白金酸塩、可溶化された $H_2Pt(OH)_2$ などの酸もしくは塩を使用することができる。

またコバルト化合物としては、例えば塩化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルトを、ニッケル

化合物としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルを、また銅化合物としては、例えば塩化第一銅、塩化第二銅、硝酸第二銅、硫酸第二銅などが、それぞれあげられる。

これらの金属化合物を担体に担持させるにあたり白金、コバルト、ニッケル、および銅の4種の化合物の混合溶液による四成分同時担持法を適用してもよいし、まず白金のみを担持させた担持白金触媒を製造し、しかる後、コバルト、ニッケル、および銅を同時に、またはコバルトを担持させた後ニッケルを担持させ、しかる後銅を担持させる等の各種の多段階担持法を適用してもよい。

しかし、操作の簡便性と多成分の金属元素の担持量の制御し易さとの兼ね合いから、予め調整された担持白金触媒にコバルト、ニッケル、および銅の三成分を同時に担持させる二段階担持法が実用的である。

白金、コバルト、ニッケルおよび銅の各金属成分を分散担持させた触媒前駆体スラリーは、通過後空室気流中で乾燥させる。

次いで水素又は水素を含有する不活性ガス中で加熱還元合金化処理される。水素を含有しない不活性ガス中あるいは真空中での加熱でも担体であるカーボン素材の還元作用によってある程度の還元合金化が起るが、その合金化度合はしばしば不十分であり、かつ十分な触媒活性を示さないことが多い。

一般に担持成分の合金化にはある程度の高温処理が必要である。

本発明の触媒の組成範囲にある白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系は、600℃以下ではほとんど固溶体合金化がおこらない。600℃以上で始めて固溶体合金の生成がおこるが、600℃から850℃の比較的低温領域で生成するのは、面心立方晶不規則性合金である。立方晶規則性合金の生成には850℃から1050℃程度の高温処理が必要であり、さらに望ましくは900℃から1000℃であり、保持されるべき時間は30分から2時間の範囲である。

過度の高温における長時間の加熱処理は、合金

の結晶子径を成長させ、触媒の金属表面積を低下させる故、避けるべきである。

ただし、合金化処理の最適温度および保持時間は、還元合金化前の触媒前駆体上の保持された各成分金属またはその化合物の粒子径とその分散度に依存する。粒子径が小さく高分散で担持されている場合には、より低温でかつ短時間で十分な合金化が進み、かつ生成する合金粒子径も小さくかつ高分散のものが得られる。

本発明の四元系合金の望ましい合金結晶子径は100Å以下であり、さらに望ましくは60Å以下である。このような微結晶子を得るためには、触媒前駆体上の担持金属またはその化合物の粒子径が50Å以下さらに望ましくは30Å以下となるように、担持工程におけるスラリー濃度、固定化剤の滴下速度、攪拌速度、還元合金化工程における加熱処理温度、および保持時間等を制御すべきである。

本発明の、より望ましい合金結晶形態の生成、すなわち、立方晶規則化は、白金-コバルト-ニ

ツケル-銅の組み合わせの特定の組成範囲に特徴的な特異な現象である。白金-コバルト、白金-ニッケル、白金-銅のいずれの二元系合金も、また白金-コバルト-ニッケル、白金-ニッケル-銅、白金-コバルト-銅のいずれの三元系合金も立方晶規則化を起こさず、不規則性合金を生成するが、本発明の組成範囲の白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系は850℃以上の高温域で比較的容易に立方晶規則化が起こる。

本発明の白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系合金触媒の酸素還元の実質活性は、上述の従来から報告されているいずれの多元系合金触媒と比較しても高く、同一担体に担持された非合金化白金触媒の少なくとも2.2倍である。

白金-コバルト-ニッケル-銅の四元系立方晶規則性合金触媒は、同一組成の四元系不規則性合金触媒に比べて、金属比表面積は低い、より高い酸素還元比活性度と、より高い触媒安定性を示す。

また、本発明の白金-コバルト-ニッケル-銅

特にリン酸燃料電池の酸素還元カソードとして有用なものである。撥水性結着材は、触媒層を導電性支持部材に結着させるとともに電解質中で触媒層に、水素や酸素のような反応ガスあるいは水のような生成ガスに対する十分なガス拡散性を与え、気・液・固の三相界面を形成するために必要である。

本発明の電極は、例えば以下のように製造される。

まず上記の通り、白金-コバルト-ニッケル-銅の担持四元系合金触媒を製造し、つづいてこの触媒粉末をポリテトラフルオロエチレン懸濁液（例えばDuPont社から商標名TFE-30として市販されているもの）またはその他の耐酸性ポリマー材料よりなる撥水性結着剤と混合し、均一な懸濁液とする。一方、同様の耐酸性ポリマー材料により予め撥水処理を施された支持部材グラフアイトペーパーを用意し、この上に上記触媒と撥水性結着材との均一混合懸濁液を濾過吸引法またはスプレー法、ロールコーター法等により添

の四元系合金触媒の安定性は、従来から報告されているいずれの多元系合金触媒と比較しても高い。これをカソード触媒として用いたリン酸燃料電池の長期連続運転における端子電圧の劣化速度は著しく小さい。

本発明の白金-コバルト-ニッケル-銅の担持四元系合金触媒をカソードとする燃料電池の端子電圧劣化速度は、同一担体に担持された非合金化白金触媒の1/3以下である。

ついで、このような白金合金触媒を使用した本発明の酸電解質燃料電池用電極について述べる。

この燃料電池用電極は、白金-コバルト-ニッケル-銅の担持四元系規則性合金触媒と撥水性結着剤、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフルオロエチレンプロピレン、トリフルオロアルコキシポリエチレン等のポリマーバインダーとを、導電性かつ耐酸性の支持部材、例えば予め撥水処理を施したグラフアイトペーパーやタンタル、ニオブ等の金属メッシュスクリーンなどに結着させてなる酸電解質燃料電池用電極である。これは

着し、不活性ガス雰囲気中で焼成することにより製造される。

白金合金は電極支持部材上に触媒的に有効な量だけ存在することが望ましく、これは一般に電極支持部材の幾何学的表面積1cm²当たり、白金-コバルト-ニッケル-銅合金にして約0.1~2mgの範囲であり、好ましくは0.2~1.5mg/cm²、更に好ましくは約0.5~1.0mg/cm²である。

本発明の上記電極は、ボタン電池、ガスセンサー用電極、電解用電極等、一般のガス拡散電極としても利用し得るが、酸電解質燃料電池用電極として特に好適である。このような燃料電池に用いられる電解質としては、リン酸の他、例えば硫酸、塩酸やトリフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、ポリトリフルオロエチレンスルホン酸等の超強酸もしくはこれらの混合物が挙げられる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例および比較例により具体

的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[A] 触媒の製造

比較例1(製造例1)担持Pt/C触媒

110m²/gの比表面積を有する熱処理済み導電性カーボンブラック(Cabot社、VulcanXC-72R)81gを水酢酸4.0gを含有する脱イオン水1,500ml中でスラリー化した。Pt 9.0gをH₂Pt(OH)₂として600mlの水溶液中にアミンと共に溶解させた。カーボンスラリーを攪拌しながらそれに白金溶液を添加した後、5%のギ酸50gを還元剤として徐々に添加しながらスラリー温度を約95℃まで徐々に上昇させた。次いで95℃に30分間保持した後、室温まで放冷し、濾過後、脱イオン水で洗浄し、濾過ケーキを窒素気流中95℃で16時間乾燥させた。この10wt%Pt/C触媒(C-1*)(*は比較例を意味する、以下同様)は120m²/gの金属表面積(MSA)を有した。

実施例1(製造例2)担持Pt-Co-Ni-

ラック担体のグラフアイト(002)回折ピークのシヨルダーとして出現)および(110)2θ=33.4°が主回折ピーク(111)2θ=41.2°の低回折角側に生じ、かつ(200)の回折角領域には2θ=70.2°付近に一本のピークしか生じなかったためL₁₂型の立方晶規則性合金と同定された。格子定数はa=3.791Å、結晶子径は33Åであった。

実施例2(製造例3)担持Pt-Co-Ni-

Cu(原子比50:17:17:17)

面心立方晶不規則性合金触媒

製造例2において7容量%の水素(残部窒素)気流中、850℃にて、1.2時間加熱保持して合金化させた以外は、製造例2に従ってカーボン担持Pt-Co-Ni-Cu(原子比50:17:17:17)合金触媒(C-3)を製造した。この触媒のXRDパターンは(111)2θ=41.2°の低回折角側に規則性ピークを示さず、面心立方晶不規則性合金と同定された。格子定数a=3.794Å、結晶子径31Åであった。

Cu(原子比50:17:17:17)

立方晶規則性合金触媒

製造例1のPt/C触媒(C-1*)50gを脱イオン水1000ml中に超音波で分散させて均一スラリーとした。該スラリーを十分攪拌しながら、Co 0.50gを硝酸コバルト(II)として、Ni 0.50gを硝酸ニッケル(II)として、かつCu 0.54gを硝酸銅(II)として含む混合水溶液150mlをスラリーに添加した後、5%水酸化アンモニウム希釈水溶液をゆっくり滴下しながらスラリーのpHを8.0に調整した。1時間攪拌保持後、スラリーを濾過し、脱イオン水にて洗浄後、ケーキを窒素気流中95℃で乾燥させた。次いで7容量%の水素(残部窒素)気流中900℃にて1.2時間加熱保持後、室温まで放冷し、カーボン担持Pt-Co-Ni-Cu合金触媒(C-2)を得た。この触媒は粉末法X線回折(CuKα線)において単相白金触媒(C-1*)のXRDパターンにはない規則性ピーク(100)2θ=23.4°(カーボンブ

比較例2(製造例4)担持Pt-Co-Ni-

Cu(原子比50:17:17:17)

触媒

製造例2においてPt/CにCo, Ni, Cuを担持させた後、窒素気流中500℃にて2時間加熱保持させた以外は、製造例2に従ってカーボン担持Pt-Co-Ni-Cu触媒(C-4*)を製造した。XRDピークは2θ(111)=40.4°, 2θ(220)=68.7°に出現し、一部合金化が起こっているものの全体としては、なお非合金化状態、すなわちPtとCoとNiとCuの混合物の状態にあることが確認された。

実施例3(製造例5)担持Pt-Co-Ni-

Cu立方晶規則性合金触媒

製造例2において硝酸コバルト(II)と硝酸ニッケル(II)および硝酸銅(II)との仕込重量を種々変えた以外は、製造例2に従ってPt:Co:Ni:Cuの原子比がそれぞれ(50:20:20:10)および(43:19:19:19)であるカーボン担持Pt-Co-Ni-Cu合金触

50Pt
17Co
17Ni
17Cu

媒（それぞれC-5およびC-6とする）を製造した。XRDにより、これらの担持合金は、いずれも立方晶規則性合金であることが確認された。各触媒の格子定数および結晶子径をまとめて第1表に示す。

実施例4（製造例6）担持Pt-Co-Ni-

Cu面心立方晶不規則性合金触媒

製造例2において、硝酸コバルト(Ⅱ)と硝酸ニッケル(Ⅱ)および硝酸銅(Ⅱ)との仕込み重量を種々変えた以外は、製造例3に従ってPt:Co:Ni:Cuの原子比が(67:11:11:11)および(60:10:10:20)であるカーボン担持Pt-Co-Ni-Cu合金触媒（それぞれC-7、およびC-8とする）を製造した。XRDにより、これらは面心立方晶不規則性合金であることが確認された。

格子定数、結晶子径を第1表に示す。

比較例3（製造例7）担持Pt-Co-Ni-

Cu合金触媒

製造例2において硝酸コバルト(Ⅱ)と硝酸ニ

ツケル(Ⅱ)および硝酸銅(Ⅱ)の仕込み重量を変えた以外は、製造例2に従ってPt:Co:Ni:Cuの原子比が(34:22:22:22)、(50:30:15:5)、(7.6:8:8:8)および(85:5:5:5)であるカーボン担持Pt-Co-Ni-Cu合金触媒（それぞれC-9*、C-10*、C-11*およびC-12*とする）を製造した。XRDにより、これらの担持合金はいずれも面心立方晶不規則性合金であることが確認された。格子定数、結晶子径を第1表に示す。

比較例4（製造例8）担持Pt-Co、Pt-Ni、

Pt-Cu（原子比、各々50:50）

合金触媒

製造例2においてカーボン担持Pt触媒（C-1*）にCo 0.51gを硝酸コバルトとして含む水溶液を使用してCoのみを担持させた以外は、製造例2に従って、担持Pt-Co（原子比50:50）合金触媒（C-13*）を製造した。XRDにより格子定数 $a = 3.827$ 、結晶子径3

2Åのf. c. c. 固溶体合金の生成を確認したが、規則性ピークは検知されなかった。同様に原子比(50:50)のPt-NiおよびPt-Cuの二元系合金触媒（各々、C-14*、C-15*とする）を製造したが、これらも不規則性合金であった。各触媒の合金格子定数、結晶子径を表2に示す。

比較例5（製造例9）担持Pt-Co-Ni、

Pt-Co-Cu、Pt-Ni-Cu（原子比、各々、50:25:25）合金触媒

製造例2においてCo 0.76gを硝酸コバルト(Ⅱ)としてかつNi 0.75gを硝酸ニッケル(Ⅱ)として含む混合水溶液を使用してCoとNiを担持させた以外は、製造例2に従って、担持Pt-Co-Ni合金触媒（C-16*）を製造した。XRDにより格子定数 $a = 3.789$ Å、結晶子径32Åのf. c. c. 不規則性合金の生成を確認した。

同様に、（原子比、各々、50:25:25）

なるPt-Co-CuおよびPt-Ni-Cuの三元系合金触媒（各々、C-17*、C-18*とする）を製造したが、これらはいずれも不規則合金であった。格子定数、結晶子径を第2表に示す。

比較例6（製造例10）担持Pt-Cr-Co、

Pt-Fe-Co、およびPt-Cr-Ga規則性合金触媒

製造例2において、担持Pt触媒（C-1*）にCr、0.67gを硝酸クロム(Ⅲ)として、かつCo 0.76gを硝酸コバルト(Ⅱ)として含む。混合水溶液を使用してCrとCoを担持させた以外は製造例2に従って担持Pt-Cr-Co合金触媒（C-19*）を製造した。

同様に、Fe 0.72gを含む硝酸鉄(Ⅱ)とCo 0.76gを含む硝酸コバルト(Ⅱ)の混合水溶液から、担持Pt-Fe-Co合金触媒（C-20*）、Cr 0.67gを含む硝酸クロム(Ⅱ)とGa 0.90gを含む硝酸ガリウム(Ⅱ)の混合水溶液から担持Pt-Cr-Ga合金触媒

Pt 50
Co 25
Ni 25

(C-21*)を、それぞれ調製した。XRDにより、これらの触媒はいずれも立方晶規則性合金よりなることを確認した。

格子定数、結晶子径をまとめて第2表に示す。

[B] 電極の製造

上記の製造例1~10によって得られた触媒C-1*、C-2、C-3、C-4*、C-5~C-8、C-9*~C-21*をそれぞれポリテトラフルオロエチレンの水性分散液(Du Pont社、TEFLON®, TFE-30)中に超音波で分散させた。この混合スラリーに三塩化アルミニウムを添加することにより線状の塊を凝集析出させた。

触媒とポリテトラフルオロエチレンを乾燥重量比(50:50)で含む線状の塊を、予めポリテトラフルオロエチレンで排水処理したグラフト紙よりなる支持部材上に堆積させた。これをプレス成型した後、乾燥させ、窒素気流中350℃で15分間焼成し電極を得た。

触媒C-1*、C-2、C-3、C-4*、C

第4表に示す。

本発明の実施例であるカーボン担持Pt-Co-Ni-Cu四元系合金触媒の電極(E-2、E-3、E-5~E-8)は、単体Pt触媒の電極(E-1*)の2.2倍~2.3倍もの高活性を示した。また、Pt-Co/C(E-13*)、Pt-Ni/C(E-14*)、Pt-Cu/C(E-15*)、Pt-Co-Ni/C(E-16*)、Pt-Cr-Co/C(E-19*)、Pt-Fe-Co/C(E-20*)、Pt-Cr-Ga/C(E-21*)等の従来から知られている担持二元系、あるいは担持三元系合金触媒の電極、さらにこれら既知の触媒から類推される他の組み合わせの三元系合金触媒電極Pt-Co-Cu/C(E-17*)およびPt-Ni-Cu(E-18*)等のいずれと比較しても、本発明の四元系合金触媒は明らかに高活性を示した。

Pt-Co-Ni-Cuの四成分を含む触媒でも、十分合金化されていない触媒の電極(E-4*)の活性は低い。

-5~C-8、C-9*~C-21*を支持させたものをそれぞれ電極E-1*、E-2、E-3、E-4*、E-5~E-8、E-9*~E-21*とする。これらの電極は全て電極1cm²当たり0.50mgのPtを含むように製造した。

このように製造した実施例および比較例に係る触媒および電極を以下の性能試験に供した。

[C] 性能試験

I. 酸素還元反応に対する質量活性試験

105%リン酸を電解質として24mmφの電極試験片に200℃にて酸素(O₂)ガスを600ml/minの流量で通じながら酸素極半電池特性を、E-1*、E-2、E-3、E-4*、E-5~E-8、E-9*~E-21*の各々の電極について測定し、電流密度対内部抵抗なし(IRフリー；以下同様)の端子電圧曲線(すなわちI-V曲線)を得た。これから各々の電極の対RHEプラス900mVにおける電流密度(mA/cm²)を求め、これから各触媒の質量活性(mA/mgPt)を求めた。結果を第3表、

Pt-Co-Ni-Cuの四元系合金であつてもPtの組成が40原子%に満たない場合(E-9*)、また逆に70原子%を超えて多い場合(E-11*~E-12*)、あるいはPtの組成が40原子%~70原子%の範囲にあつても第2、3、4成分の組成が9原子%~27原子%の範囲を超える場合(E-10*)等の質量活性は、せいぜい従来の二元系ないし三元系合金触媒並であつた。

II. 電極安定性試験

電極E-1*、E-2、E-3、E-4*、E-5~E-8、E-9*~E-21*のそれぞれの試験片を、105%リン酸100mlを入れたエージングセルに浸漬し、雰囲気を窒素ガスでパージし、+700mV(v.s. RHE)の一定電位を印加しながら200℃、50時間保持した後、電極のEC、MSAを測定し、試験前の未処理のEC、MSAと比較した。その結果を第3表、第4表に示す。

本発明のPt-Co-Ni-Cu合金触媒の電

極E-2、E-3、E-5～E-8は、単珠Ptの触媒の電極E-1*に比べてEC、NSA保持率の比で1.7倍以上の安定性を示した。

従来の二元系～三元系合金触媒のうちでこれに比肩するのはPt-Co/C(E-13*)、Pt-Cu/C(E-15*)およびPt-Fe-Co/C(E-20*)のみであった。

Pt-Co-Ni-Cu合金触媒であってもPt40～70原子%、Fe9～27原子%、Co9～27原子%、かつCu9～27原子%の組成範囲に入らないものはEC、MSAの保持率が70%に満たない(E-10*～E-12*)か、または70%以上の保持率があっても初期のEC、MSA自体が著しく低く、質量活性が低い(E-9*)。本発明の好ましいPt-Co-Ni-Cuの組成範囲にあっても合金化していない触媒

(E-4*)の安定性は低く、従来の二元系～三元系合金触媒並の安定性しか示さない。

Ⅳ. 燃料電池単電池試験

れカソードとして使用した単電池に比べて、それぞれ55mV、13mV、22mV、23mV、5mVも高い端子電圧を示した。カソードE-2の単電池は、端子電圧の初期値が高いだけではなく、むしろその経時劣化速度2.3mV/1000時間が、他のカソードE-1*の端子電圧劣化速度約15mV/1000時間、E-16*、E-19*およびE-20*の約10mV/1000時間に比べて大巾に抑制されている点に特徴がある。従って、本発明のPt-Co-Ni-Cuの四元系合金触媒を用いるカソードと、従来の単珠Pt触媒あるいは二元系～三元系合金触媒を用いるカソードの端子電圧の差違は経時的に拡大する傾向にある。

以上、本発明のPt-Co-Ni-Cu合金電極触媒は燃料電池用カソード触媒として、初期活性と寿命の両方の点で、従来の多元系合金触媒を凌ぐ高性能を示し、その経済的効果は大である。

電極E-1*をアノードとし、電極E-1*、E-2、E-15*、E-16*、E-19*およびE-20*をそれぞれカソードとして、小型燃料電池単電池(電極有効面積7.4cm×7.4cm)を組み立て、190℃において水素および空気をそれぞれアノード及びカソードに100ml/minおよび600ml/minの流量で供給しながら、85%リン酸を電解質として160mA/cm²の電流密度で3000時間に渡って運転した。

各単電池のIRフリーの端子電圧の経時変化を第3図に示す。

本発明のPt-Co-Ni-Cu四元系規則性合金触媒から調製された電極E-2をカソードとして使用した単電池は、運転開始250時間後の初期特性において、比較例のPt/C電極(E-1*)、Pt-Cu/C電極(E-15*)、Pt-Co-Ni/C電極(E-16*)、Pt-Cr-Co/C電極(E-19*)、およびPt-Fe-Co/C電極(E-20*)をそれぞれ

第1表 担持Pt-Co-Ni-Cu合金触媒の物性

製造例 No.	触媒(合金原子比)	触媒No.	固溶体合金の		合金 結晶格子定数 a(Å)	XRD 結晶子径 (Å)
			結晶形	規則性		
2	Pt-Co-Ni-Cu(50:17:17:17)/C	C-2	立方晶	規則性	3.791	33
3	Pt-Co-Ni-Cu(50:17:17:17)/C	C-3	f.c.c.	不規則性	3.794	31
5	Pt-Co-Ni-Cu(50:20:20:10)/C	C-5	立方晶	規則性	3.789	28
"	Pt-Co-Ni-Cu(43:19:19:19)/C	C-6	立方晶	規則性	3.757	35
6	Pt-Co-Ni-Cu(67:11:11:11)/C	C-7	f.c.c.	不規則性	3.849	32
"	Pt-Co-Ni-Cu(60:10:10:20)/C 82 4 4 8.9	C-8	f.c.c.	不規則性	3.848	34
4	Pt-Co-Ni-Cu(50:17:17:17)/C	C-4*	f.c.c.	不規則性	3.860	23
7	Pt-Co-Ni-Cu(34:22:22:22)/C	C-9*	f.c.c.	不規則性	3.735	36
"	Pt-Co-Ni-Cu(50:30:15:5)/C	C-10*	f.c.c.	不規則性	3.798	27
"	Pt-Co-Ni-Cu(76:8:8:8)/C	C-11*	f.c.c.	不規則性	3.866	36
"	Pt-Co-Ni-Cu(85:5:5:5)/C	C-12*	f.c.c.	不規則性	3.901	35

第2表 担持PtおよびPt二、三元系合金触媒の物性

製造例 No.	触媒(合金原子比)	触媒No.	固溶体合金の		合金 結晶格子定数 a(Å)	XRD 結晶子径 (Å)
			結晶形	規則性		
1	Pt/C	C-1*	f.c.c.		3.923	23
8	Pt-Co(50:50)/C	C-13*	f.c.c.	不規則性	3.827	32
"	Pt-Ni(50:50)/C	C-14*	f.c.c.	不規則性	3.786	26
"	Pt-Cu(50:50)/C	C-15*	f.c.c.	不規則性	3.794	37
9	Pt-Co-Ni(50:25:25)/C	C-16*	f.c.c.	不規則性	3.789	32
"	Pt-Co-Cu(50:25:25)/C	C-17*	f.c.c.	不規則性	3.808	34
"	Pt-Ni-Cu(50:25:25)/C	C-18*	f.c.c.	不規則性	3.799	40
10	Pt-Cr-Co(50:25:25)/C	C-19*	立方晶	規則性	3.827	36
"	Pt-Fe-Co(50:25:25)/C	C-20*	立方晶	規則性	3.817	35
"	Pt-Cr-Ga(50:25:25)/C	C-21*	立方晶	規則性	3.860	35

第3表 担持Pt-Co-Ni-Cu合金触媒の酸素還元質量活性とEC・MSA保持率

電極 No.	触媒	酸素還元 質量活性 (mA/mgPt)	EC・MSA(m ² /gPt)		
			試験前	200℃、+0.7V 5時間後	保持率 (%)
E-2	Pt-Co-Ni-Cu/C	88	82	60	73
E-3	Pt-Co-Ni-Cu/C	90	89	62	70
E-5	Pt-Co-Ni-Cu/C	92	95	67	71
E-6	Pt-Co-Ni-Cu/C	88	78	58	74
E-7	Pt-Co-Ni-Cu/C	86	96	67	70
E-8	Pt-Co-Ni-Cu/C	90	90	64	71
E-4*	Pt-Co-Ni-Cu/C	48	86	57	66
E-9*	Pt-Co-Ni-Cu/C	74	79	63	80
E-10*	Pt-Co-Ni-Cu/C	70	98	63	64
E-11*	Pt-Co-Ni-Cu/C	77	106	69	65
E-12*	Pt-Co-Ni-Cu/C	64	101	69	68

第4表 担持PtおよびPt多元素系合金触媒の酸素還元質量活性とEC・MSA保持率

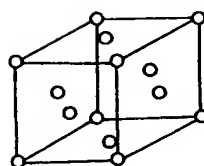
電極 No.	触媒	酸素還元 質量活性 (mA/mgPt)	EC・MSA(m ² /gPt)		
			試験前	200℃、+0.7V 5時間後	保持率 (%)
E-1*	Pt/C	40	120	48	40
E-13*	Pt-Co/C	46	91	65	71
E-14*	Pt-Ni/C	52	102	62	61
E-15*	Pt-Cu/C	82	82	58	70
E-16*	Pt-Co-Ni/C	79	88	56	64
E-17*	Pt-Co-Cu/C	68	80	46	58
E-18*	Pt-Ni-Cu/C	66	78	53	68
E-19*	Pt-Cr-Co/C	64	77	57	66
E-20*	Pt-Fe-Co/C	84	82	58	70
E-21*	Pt-Cr-Ga/C	73	90	54	60

4. 図面の簡単な説明

第1図は、白金-コバルト-ニッケル-銅の四元素面心立方不規則性合金の単位格子構造を示す。

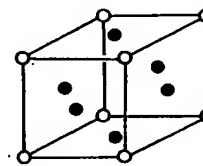
第2図は、白金-コバルト-ニッケル-銅の四元素L₁₂型立方晶規則性合金の単位格子構造を示す。

第3図は、本発明の実施例である担持白金-コバルト-ニッケル-銅の四元素系合金触媒および従来の単相白金や二元系～三元系の多元系白金合金触媒の電極の各々を、それぞれカソードとして用いた燃料電池単電池の3000時間運転中の端子電圧(1R-フリー)の経時変化を測定した結果を示す。



○ Pt/Co/Ni/Cu

第1図

● Pt
○ Co/Ni/Cu

第2図

特許出願人 エヌイーケムキャット株式会社

代理人 弁理士 小田島 平 吉

同 弁理士 田 中 貞 良



手続補正書(自発)

平成2年11月27日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第201140号

2. 発明の名称

担持白金四元系合金電極触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 エヌ・イー ケムキャット株式会社

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏名(6078)弁理士 小田島 平 吉

電話 585-2256



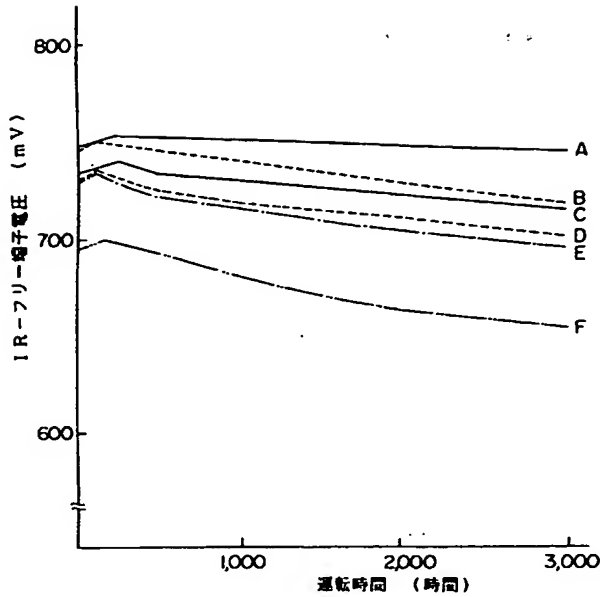
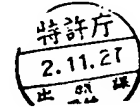
5. 補正命令の日付 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり



第3図

- A: カソード触媒 C-2 (電極E-2)
 B: カソード触媒 C-20* (電極E-20*)
 C: カソード触媒 C-15* (電極E-15*)
 D: カソード触媒 C-16* (電極E-16*)
 E: カソード触媒 C-19* (電極E-19*)
 F: カソード触媒 C-1* (電極E-1*)

別紙

- (1) 本願明細書第7頁第9行の「Pt₃(CO/Ni/Cu)」を「Pt₃(CO/Ni/Cu)」に訂正する。
- (2) 同第25頁第7行の「表2」を「第2表」に訂正する。
- (3) 同第26頁第10行の「Cr、0.67」を「Cr0.67」に訂正する。
- (4) 同第26頁第12行の「含む。混合」を「含む混合」に訂正する。
- (5) 同第27頁第12行および第15行の「線状」をそれぞれ「綿状」に訂正する。
- (6) 同第31頁第2行の「NSA」を「MSA」に訂正する。
- (7) 同第31頁第15行の「(E-9*)」を「(E-9*)。本発明」に訂正する。
- (8) 同第31頁第17~18行の「い触媒 (E-4*)」の安定性は低く、従来の二元系~三元系合金触媒並の安定性しか示さない。」

を

「い触媒 (E-4*)」の安定性は低く、従来の二元系~三元系合金触媒並の安定性しか示さない。」に訂正する。

(9) 同第32頁第9行の「渡って」を「亘って」に訂正する。

(10) 同第33頁第7行の「時間、E-16*」を

「時間、E-15* の5mV/1000時間、E-16*」に訂正する。

以上